

УДК 544.478.32
DOI 10.26456/vtchem2020.1.3

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕКТИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ СУЗУКИ

П.М. Рассказова, Л.Ж. Никошвили

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

Работа посвящена синтезу Pd-содержащих катализаторов на основе пектина и исследованию их каталитических свойств в реакции кросс-сочетания Сузуки. Была синтезирована серия катализаторов на основе пектина при варьировании способа осаждения металла. Катализаторы были протестированы в реакции кросс-сочетания между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой в периодическом режиме при атмосферном давлении в смеси этанола и воды с использованием Na_2CO_3 в качестве основания. Показано, что наибольшей активностью обладает катализатор Pd/(пектин- Al_2O_3), в ходе приготовления которого палладий наносился на модифицированный пектином оксид алюминия (конверсия 4-броманизола за 3 ч составила 90%).

Ключевые слова: пектин, палладий, кросс-сочетание Сузуки

Биарильные соединения, благодаря своим уникальным химическим и биологическим свойствам, находят широкое применение в фармацевтической и косметической промышленности. Одним из наиболее эффективных и распространенных методов синтеза биариллов является реакция кросс-сочетания Сузуки между арилгалогенидами арил-бороновыми кислотами [1]. По сравнению с другими методами кросс-сочетания реакция Сузуки обладает рядом преимуществ, к которым относятся: мягкий температурный режим (диапазон температур обычно 60-80°C); коммерческая доступность производных бороновых кислот, использование которых не создает экологических проблем в отличие от других элементарноорганических соединений; легкость отделения нетоксичных бор-содержащих побочных продуктов с помощью простой обработки щелочью [2].

Реакция Сузуки катализируется наночастицами или комплексами палладия. В случае гомогенных комплексов палладия, как правило, используют лиганды на основе фосфина, однако они нестабильны на воздухе, что вызывает трудности в их использовании [3]. Кроме того, для большинства реакций требуются лиганды, которые растворимы в органических растворителях, поэтому серьезной проблемой для промышленного применения таких катализаторов становится необходимость удаления лигандов вместе с металлом из реакционной

среды. Таким образом, в настоящее время актуальной является разработка новых безлигандных катализаторов [4].

В случае безлигандных катализаторов наночастицы палладия иммобилизуют на твердых носителях для того, чтобы снизить стоимость катализаторов. Нанесенные палладиевые катализаторы обладают рядом преимуществ, таких, как простота отделения, малое количество отходов и относительно низкая стоимость. Для стабилизации наночастиц используются различные носители, например, оксид кремния, оксиды металлов, полимеры, магнитные материалы и т.д. [5]. Выбор материала носителя является наиболее важным параметром, так как свойства носителя во многом определяют каталитическую активность, термостойкость и стабильность работы катализатора. В случае реакции Сузуки особенно важно преодолеть проблему выщелачивания палладия, которая ограничивает возможность повторного использования безлигандных катализаторов, что является существенным фактором для промышленного применения [6].

Среди органических носителей-стабилизаторов металлов биополимеры обладают уникальными свойствами: дешевизной, доступностью, термической стабильностью, возобновляемостью, низкой токсичностью и способностью к сильному взаимодействию с металлами. Эти важные свойства делают их превосходными кандидатами на роль стабилизаторов для наночастиц металлов [7]. Одним из перспективных биополимеров для создания катализаторов является пектин [5]. В молекуле пектина содержатся свободные карбоксильные группы, которые могут образовывать комплексы с ионами Pd(II) в растворе и восстанавливать их до Pd(0) без использования какого-либо дополнительного восстановителя, такого как NaBH₄, гидразина или молекулярного водорода.

А. Khazaei с соавт. в своих работах [5, 8] исследовал возможность использования пектина и смеси желатина с пектином в качестве носителя для наночастиц палладия. Оба исследования были направлены на создание катализаторов для реакции кросс-сочетания Сузуки. Полученные катализаторы обладали высокой стабильностью и легко отделялись от реакционной смеси: катализатор на основе комбинации желатина и пектина не терял своих свойств в ходе шести рециклов. А. Bankar с соавт. [9] также показали возможность использования банановой кожуры в качестве источника пектина, который может служить носителем наночастиц палладия [9].

Данная работа посвящена возможности применения палладиевого катализатора на основе пектина, полученного из кожуры банана, в реакции кросс сочетания Сузуки между 4-броманизолом

(4-БрАн) и фенилбороновой кислотой (ФБК) для получения 4-метоксибифенила (4-МБФ).

Пектин был выделен из кожуры банана согласно следующей методике: кожуру банана измельчали, помещали в плоскодонную колбу объемом 500 мл, заполненную дистиллированной водой, и перемешивали (400 об/мин) в течение 30 мин при температуре 90°C. Затем промытую водой кожуру растирали в фарфоровой ступке со свежей порцией дистиллированной воды в соотношении 1:1. Полученную смесь фильтровали через нейлоновую ткань. К полученному фильтрату прибавляли ацетон до выпадения осадка пектина. Полученный осадок отделяли центрифугированием (4000 об/сек в течение 5 минут) и сушили на воздухе. Высушенный пектин измельчали до порошкообразного состояния.

С использованием полученного пектина было изготовлено два палладиевых катализатора. В одном случае раствор, содержащий 6 мл дистиллированной воды, 0.05 г пектина и 0.6 г γ - Al_2O_3 , перемешивали в течение 24 ч и сушили при 60°C. Затем к полученному осадку приливали 6 мл раствора PdCl_2 (концентрация 1 ммоль/л) в 10% HCl , перемешивали в течение 1 ч и вновь сушили при 60°C до полного выпаривания жидкости. Таким образом, был получен катализатор $\text{Pd}/(\text{пектин}-\text{Al}_2\text{O}_3)$, содержащий 0.6%(масс.) палладия по данным элементного анализа.

Во втором случае 6 мл раствора HCl (10%), содержащего PdCl_2 (концентрация 1 ммоль/л) и 0.05 г пектина, перемешивали в течении 1 ч. Затем добавляли 0.6 г γ - Al_2O_3 , перемешивали в течении 24 ч и сушили при 60°C до полного выпаривания жидкости. Таким образом, был получен катализатор $(\text{Pd}-\text{пектин})/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащий 0.5%(масс.) палладия по данным элементного анализа.

Синтезированные катализаторы были протестированы в модельной реакции кросс-сочетания 4-броманизола (4-БрАн) и фенилбороновой кислоты (ФБК). Реакцию Сузуки проводили в термостатируемой трехгорлой круглодонной колбе объемом 50 мл, оборудованной обратным холодильником, и установленной на магнитной мешалке (900 об./мин), при следующих условиях: количество 4-БрАн 1 ммоль, количество ФБК 1.5 ммоль, в качестве основания использовали Na_2CO_3 в количестве 1.5 ммоль, растворитель – смесь этанола и воды в объемном соотношении 23 : 7 (общий объем жидкой фазы – 30 мл), температура 60°C. Продолжительность реакции составляла 3 ч. Перед началом каждого эксперимента (перед добавлением катализатора) в реактор помещали растворитель, 4-БрАн, ФБК и Na_2CO_3 и оставляли при перемешивании на 60 мин, чтобы удостовериться, что реакция не идет в отсутствие катализатора. Пробы

катализата анализировали методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S). Для построения калибровочных кривых были использованы химически чистые вещества, в качестве растворителя использовался изопропанол, дифениламин служил внутренним стандартом.

Результаты тестирования синтезированных катализаторов представлены на рис. 1. Было обнаружено, что наиболее высокая конверсия 4-БрАн (90%) достигается в случае образца Pd/(пектин- Al_2O_3) при селективности по 4-МБФ 96%. Тогда как в случае катализатора (Pd-пектин)/ Al_2O_3 конверсия 4-БрАн составила 59% при селективности по 4-МБФ 98%.

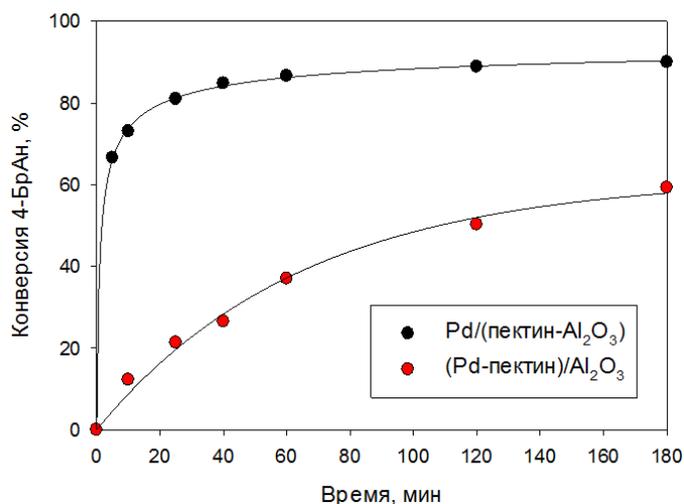


Рис. 1. Сравнение активности катализаторов (Pd-пектин)/ Al_2O_3 и Pd/(пектин- Al_2O_3) в реакции кросс-сочетания 4-БрАн и ФБК

Необходимо отметить, что синтезированные катализаторы также проверялись на стабильность при повторном использовании, однако активность обоих образцов резко снижалась после первого использования, что могло быть связано как с потерей палладия, так и с уносом палладий-содержащего пектина с поверхности оксида алюминия. Таким образом, дальнейшие исследования должны быть направлены на усовершенствование стабильности катализаторов на основе пектина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-00429).

Список литературы

1. Baran T. // Hacettepe J. Biol. & Chem. 2016. V. 44. P. 307–315.
2. Gujral S.S., Khatri S., Riyal P. // IGJPS. 2012. V. 2 P. 351–367.

3. Haddad B., Villemin D., Belarbi El-h. // Chemical Papers. 2014. V. 68. P. 656–661.
4. Kusumawati E.N., Sasaki T. // GEE. 2019. V. 4. P. 180–189.
5. Khazaei A., Rahmati S., Saednia S. // Catal. Commun. 2013. V. 37. P. 9–13.
6. Baran T. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 127. P. 232–239.
7. Baran T. // Carbohydrate Polym. 2018. V. 195. P. 45–52.
8. Khazaei A., Khazaei M., Rahmati S. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2015. V. 398. P. 241–247.
9. Bankar A., Joshi B., Ravi Kumar A., Zinjarde S. // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 1951–1953.

Об авторах:

РАССКАЗОВА Полина Михайловна – студентка, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: Polinchen98@mail.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

POSSIBILITY OF PECTIN APPLICATION FOR THE DEVELOPMENT OF SUZUKI REACTION CATALYSTS

P.M. Rasskazova, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University, Tver

This work is devoted to the synthesis of Pd-containing catalysts based on pectin and study of their catalytic properties in the Suzuki cross-coupling reaction. A series of catalysts based on pectin was synthesized by varying the method of metal deposition. The catalysts were tested in cross-coupling reaction between 4-bromanisole and phenylboronic acid in a batch mode at ambient pressure in ethanol-water mixture using Na_2CO_3 as a base. It was shown that the catalyst Pd/(pectin- Al_2O_3), which was synthesized via deposition of palladium on pectin-modified alumina, revealed highest activity (conversion of 4-bromanisole for 3 h of reaction reached 90%).

Key words: *pectin, palladium, Suzuki cross-coupling*